

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/002155

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-057288  
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 2日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-057288  
Application Number:

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号  
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

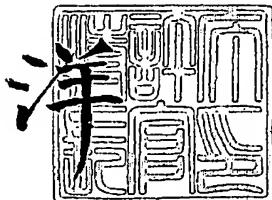
J P 2 0 0 4 - 0 5 7 2 8 8

出願人 コニカミノルタオプト株式会社  
Applicant(s):

2005年 6月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3048029

【書類名】 特許願  
【整理番号】 OH0044257  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G02B 1/04  
L08F210/14  
G11B 7/13

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 中村 和明

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 倉地 育夫

## 【特許出願人】

【識別番号】 303000408  
【氏名又は名称】 コニカミノルタオプト株式会社  
【代表者】 松丸 隆

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201559  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

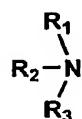
## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

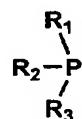
A) (a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物を還元処理して得られる低原子価共晶體に、(b) 下記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれる少なくとも1種の化合物、または該一般式〔I〕～〔III〕から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接觸させて得られる化合物の全量を、一度に供給、混合、磨碎して得られる粉末状固体物質と、B) 有機アルミニウム化合物との混合物とからなる触媒を用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

## 【化1】

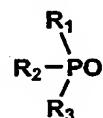
## 一般式〔I〕



## 一般式〔II〕



## 一般式〔III〕



[上記一般式〔I〕～〔III〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、置換されたアミノ基、アミノアルキル基または置換されたアミノアルキル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は相互に結合して環を形成しても良い。]

## 【請求項 2】

前記オレフィンは、少なくとも1種の環状オレフィンを含有することを特徴とする請求項1に記載の光学用樹脂レンズ。

## 【請求項 3】

A) (a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物を還元処理して得られる低原子価共晶體に、(b) 上記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれる少なくとも1種の化合物、または該一般式〔I〕～〔III〕から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接觸させて得られる化合物の全量を、一度に供給、混合、磨碎して得られる粉末状固体物質と、B) 有機アルミニウム化合物との混合物とからなる触媒を用いて、オレフィンを重合し、更に水素添加して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

## 【請求項 4】

前記重合体は、可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

## 【請求項 5】

少なくともブルーレーザーを用いた光学系に用いられる樹脂レンズであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 6】

少なくともブルーレーザーを用いたピックアップ装置に用いられる光ディスク用ピックアップレンズであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学用樹脂レンズ

【技術分野】

【0001】

本発明は、情報記録装置に用いられる新規の光学用樹脂レンズに関する。

【背景技術】

【0002】

光学的に透明なプラスチックはその軽量性、量産性の高さから光学製品に広く用いられている。カメラ、フィルム一体型カメラ（レンズ付きフィルム）、ビデオカメラ等の各種カメラ、CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、CD-Video、MO、DVD等の光ピックアップ装置、複写機及びプリンター等のOA機器といった各種機器等に使用される高性能光学用レンズには、これまでポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、シクロポリオレフィン（CO）等の透明熱可塑性樹脂を用いて射出成型されたプラスチックレンズ等を、その光学系の一部または全部に使用してきた。

【0003】

例えれば、PMMA（ポリメチルメタクリレート）は光学異方性が小さくよく利用されている樹脂であるが、屈折率が1.49と小さく、吸湿性が大きい、湿度変化による膨縮が大きい、耐熱性が比較的低い等の問題点を有していた。

【0004】

この様な欠点を改善することを目的として、メチルメタクリレートの側鎖に嵩高く、疎水性の置換基を有するメタクリレートモノマーを共重合する等の方法が数多く報告されているが、長時間にわたりレーザ光を照射する条件下で、高い精度や高い安定性が求められるプラスチックレンズに使用するには、耐熱性の問題が残されていた。また、従来公知のPC（ポリカーボネート）は、屈折率が1.59と比較的大きく、吸湿性は比較的小さいという特性を有し、レンズ、光ディスク等に用いられているが、一方では、溶融粘度が高く、成型時に歪が残り易い。また、ベンゼン環が分子配向を起こし易く、成型時に光学異方性が生じ易いという問題点があった。

【0005】

この問題点を解決する為に、分子量を小さくして溶融粘度を低下させて成型性を向上させたり、分子配向を軽減させる目的で、側鎖にベンゼン環をもつポリスチレンとのブロック共重合をしたり、側鎖にベンゼン環を有するモノマーを用いる等の方法が開示されている。

【0006】

しかし、成型樹脂の強度低下や相分離の為に光学的な不均一性が生じ易かったり、流動性が改善されにくい等から必ずしも満足し得るものではなく、耐熱性が比較的高い樹脂であるが、成型体が複屈折を生じやすいので、高精度が要求されるプラスチックレンズには用いられていないのが現状である。

【0007】

また、骨格全体もしくはその一部に環状構造を有するシクロポリオレフィンは青色透過性を持つが、PC（ポリカーボネート）と比較して、光学異方性は小さいものの、高性能プラスチックレンズとして用いるには必ずしも満足できるものではなかったので、その改良に向け、様々な試みがなされている。

【0008】

例えれば、低複屈折、高耐熱性、高耐湿性を有するシクロポリオレフィン系重合体（特許文献1参照）や、シクロポリオレフィン系重合体を水素添加処理することにより、色相改善を目的として開発されたポリマー（特許文献2参照）、スチレンとブタジエンとのブロック重合体の芳香環部分を含む不飽和結合を水素化した特定構造の重合体が透明性、低複屈折性、機械的強度に優れ、大型で薄型のレンズの作製を可能にした樹脂（特許文献3参照）など、材料の改良がなされてきたが、PMMAよりも耐熱性の高い材料を使用しても、長時間レーザ光を照射すると、物性が損なわれるといった問題が依然未解決のまま残さ

れていた。

### 【0009】

近年、CD-R、DVDやMOなどの光を使った高密度高速記録方式が盛んに研究され、実用化されている中で、光学系に求められる基準は更に厳しくなっている。高速にディスクが回転する場合、光学性能がデータ書き込み及び読み出し精度に大きく響いてくる。また、高密度を求める場合にも、光学系の集光力とその安定性が記録密度に直接影響する。光学異方性が大きいと、焦点が1点に定まらず、高密度、高速どちらにとっても不利である。

### 【0010】

一方、VTRやデジタルスチルカメラ(DSC)などは、より高解像度を求めて研究が盛んに行われているが、これらにはCCD配列と撮影シーンの周波数の関係でモアレ縞を生じ、撮像に縞模様が現れる場合がある。この現象を防ぐためにローパスフィルタが用いられるが、これら撮像機器のプラスチックレンズにPC(ポリカーボネート)を用いる場合が多く、レンズ自体の光学異方性が大きいため1枚のローパスフィルタでは縞模様を解消できず、2枚以上で対応せざるを得ないという問題点が挙げられる。

### 【0011】

ローパスフィルタは水晶を用いるため高価であり、これではコスト高となるという問題点がある。上記問題を解決するため光学異方性が小さく、且つ、屈折率が大きい素材としては、フルオレン骨格を含む樹脂または光学用レンズがあげられる(特許文献4~9参照)。しかしながら、光学性能の要求が厳しく、作製も難しい高密度高速記録用、あるいは撮像用などの高性能光学用レンズに適用した例はない。また、近年、これらの高性能レンズは小型軽量化の流れからどんどん小さくなっている。

### 【0012】

上記のような高性能光学用レンズを、成型法等を用いて樹脂を加工する場合、前記樹脂の注入部は圧力が集中するので、ひずみが起きやすく、特に小さいレンズを作る場合、面積の割合からそのひずみが光学面に影響を及ぼしやすく、その結果、内部応力が発生し、光学異方性を生じやすいという問題点がある。また、長時間のレーザ照射または他の光エネルギー照射条件下での温度が上がれば、レンズ中の白濁発生という問題点が顕著に現れるが、解決手段は提案されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平5-230148号公報

【特許文献2】特開2002-105131号公報

【特許文献3】特開2002-148401号公報

【特許文献4】特開平7-198901号公報

【特許文献5】特開平8-109249号公報

【特許文献6】特開平9-302077号公報

【特許文献7】特開平8-160222号公報

【特許文献8】特開平5-215902号公報

【特許文献9】特開平6-287230号公報

### 【発明の開示】

### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0013】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、長時間のレーザ照射あるいは他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供する。

### 【課題を解決するための手段】

### 【0014】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

### 【0015】

(請求項1)

A) (a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物

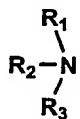
出証特2005-3048029

を還元処理して得られる低原子価共晶体に、(b) 下記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、または該一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる化合物の全量を、一度に供給、混合、摩碎して得られる粉末状固体物質と、B) 有機アルミニウム化合物との混合物とからなる触媒を用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

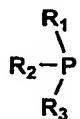
【0016】

(化1)

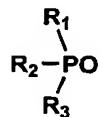
一般式 [I]



一般式 [II]



一般式 [III]



【0017】

[上記一般式 [I] ~ [III]において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、置換されたアミノ基、アミノアルキル基または置換されたアミノアルキル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は相互に結合して環を形成しても良い。]

(請求項2)

前記オレフィンは、少なくとも 1 種の環状オレフィンを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の光学用樹脂レンズ。

【0018】

(請求項3)

A) (a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物を還元処理して得られる低原子価共晶体に、(b) 上記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも 1 種の化合物、または該一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる化合物の全量を、一度に供給、混合、摩碎して得られる粉末状固体物質と、B) 有機アルミニウム化合物との混合物とからなる触媒を用いて、オレフィンを重合し、更に水素添加して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【0019】

(請求項4)

前記重合体は、可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0020】

(請求項5)

少なくともブルーレーザーを用いた光学系に用いられる樹脂レンズであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

**【0021】**

(請求項6)

少なくともブルーレーザーを用いたピックアップ装置に用いられる光ディスク用ピックアップレンズであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

**【発明の効果】**

**【0022】**

本発明によれば、長時間のレーザ照射あるいはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに、高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0023】**

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

**【0024】**

ポリオレフィン類の重合は、1953年にKarl Zieglerがリチウムやアルミニウムなどの有機アルカリ金属を用い、1MPa程度の穏和な条件下でエチレンを重合させることができるZiegler触媒を発見し、1954年にNattaがTiCl<sub>4</sub>を還元して結晶性のTiCl<sub>3</sub>とした後、アルキルアルミニウムと組み合せ結晶性のポリプロピレンの重合に成功してから精力的な研究がなされてきた。

**【0025】**

エチレンの重合は、当初TiCl<sub>4</sub>をそのまま用いていたため、重合容器壁面へのポリマー付着やポリマー粒子の性状不良といった生産性悪化をもたらすという問題を抱えていた。その後の改良で、TiCl<sub>4</sub>を還元して得られる不溶性のTiCl<sub>3</sub>を用いることで工業化に至ったが、重合活性が低くポリマー中に多量に残留する触媒成分を除去するための煩雑な脱灰工程を必要とした。また、ポリプロピレンでは立体規則性が不十分であったため、アタクチックポリマーを除去する工程も必要になるなど、製造プロセスも煩雑でエネルギー多消費であった。1973年のオイルショックを境に電力、用役等の大幅高騰は製造プロセスの徹底的な簡素化や収率、選択性の大幅改良を必要不可欠とした。この命題の解決に向けたアプローチとして、1968年に三井石油化学社はエチレンに極めて高い活性を示すMgCl<sub>2</sub>担持型Ti触媒を見出した。その後、種々の高重合活性担体付オレフィン重合用触媒が種々提案されている。例えば、特開昭48-92489号公報には、ジフェニルシランジオールとグリニヤール化合物との反応生成物に、チタン又はバナジウムのハロゲン化合物を反応させて得られる固体触媒をエチレンの重合に使用することが提案されている。また、特開昭46-34098号公報及び同47-42137号公報においては、マグネシウムのアルコレートとハロゲン化チタンとの反応生成物を、また、特開昭45-9548号公報においては、マグネシウムの酸化化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物をオレフィンの重合に使用することが提案されている。1975年には、三井石油化学社、Montedison社は、MgCl<sub>2</sub>担持型Ti触媒に電子供与体を導入した触媒が、重合活性と立体規則性のいずれも高めることを見出し、プロピレンの立体規則性重合についても高活性化をもたらした。

**【0026】**

一方、光学樹脂レンズに用いられているシクロオレフィンの重合は、MoまたはWを触媒としたシクロブテン、シクロペンテンの開環メタセシス重合が、1964年にNattaにより見出されて以来、1992年にGrubbsらにより発表されたRuのビニルカルベン錯体等種々の高活性触媒が開発され、また、高立体選択性の開発が行なわれてきた。しかし、現在開環メタセシス重合を用いたポリマーが光学材料として利用されているが、本発明の主な目的の1つである長時間のブルーレーザ照射またはその他の高エネルギー照射条件下では、光学特性の劣化を示し、高耐久性を示す光学用樹脂レンズが得られていないのが現状であった。

## 【0027】

そこで、本発明者らは、上記欠点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、A) (a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物を還元処理して得られる低原子価共晶晶体に、(b) 前記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも1種の化合物、または前記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる化合物の全量を、一度に供給、混合、摩碎して得られる粉末状固体物質と、B) 有機アルミニウム化合物との混合物とからなる触媒を用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いた光学用樹脂レンズにより、長時間のレーザ照射あるいはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに、高耐久性を示す光学用樹脂レンズを実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

## 【0028】

以下、本発明の詳細について説明する。

## 【0029】

本発明で使用するチタン含有触媒の第1成分、またはチタン・バナジン含有触媒の第1成分は、(a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物を還元処理して得られる低原子価共晶晶体に、(b) 前記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも1種の化合物、または前記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる物質を接觸することによりえら得る。

## 【0030】

本発明に係る重合体の作製に使用されるこれら各成分について、更に詳細に説明する。

## 【0031】

本発明で使用されるハロゲン化チタンとしては、例えば、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、三塩化チタン、二塩化チタン、またオキシ二塩化チタンのようなオキシジハロゲノチタン等が挙げられる。特に好ましいのは四塩化チタンである。

## 【0032】

本発明で使用されるハロゲン化バナジンとしては、例えば、四塩化バナジウム、四臭化バナジウムのような四ハロゲン化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、オキシ二塩化バナジウムのようなオキシハロゲン化物等が挙げられる。特に好ましいのは四塩化バナジウムである。重合する場合の組み合せとしては、四ハロゲン化チタンと四ハロゲン化バナジウムが好ましい。

## 【0033】

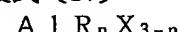
上記遷移金属（チタン、バナジウム）のハロゲン化物の混合割合は、ハロゲン化バナジウムがハロゲン化チタンの10モル%以下であることが好ましい。

## 【0034】

還元処理は、還元剤として金属アルミニウム、あるいは下記一般式 [IV] で表される有機アルミニウム化合物等を使用して実施される。

## 【0035】

## 一般式 [IV]



上記一般式 [IV]において、Rは炭素数1~14の炭化水素基を表し、Xはハロゲン元素を示す。またnは1~3の整数を表す。

## 【0036】

有機アルミニウム化合物としては、例えば、上記一般式 [IV]における炭化水素基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、ドデシル等のアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等のアリル基、ベンジルのようなアラルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基等であり、ハロゲン原子が塩素、臭素又はヨウ素であるような化合物であり、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノハライド、ジブチルアルミニウムモノハライド

、エチルアルミニウムセスキハライド、あるいはこれらと類似のアルキルアルミニウムセスキハライド、あるいはこれらと類似のアルキルアルミニウム化合物を挙げることができる。

【0037】

これら金属アルミニウム、あるいは有機アルミニウム化合物の使用量は、前記遷移金属のハロゲン化物に対し、モル比で0.01～1.0の範囲内から選択されるが、特に好ましくは0.1～1の範囲である。

【0038】

還元処理は、不活性ガス及び不活性溶媒の存在下に、チタン及び／またはバナジウムが最高原子価よりも低原子価の状態になるように行なわれ、その処理温度は高温であると重合活性の低下を招く恐れがあるため、低温が好ましく、一般的に100℃以下、特に0℃以下が好ましい。

【0039】

還元処理を行った後、未反応原料、溶媒を濾過、遠心分離、洗浄等の方法を適宜選択して実質的に完全に除去することが好ましい。

【0040】

上記のようにして調製された低原子価共晶体は、次いで、後述の混合及び摩碎処理に供されるが、混合及び摩碎処理を行なうに先立ち、あらかじめ加熱処理を施してもよい。加熱処理は、通常、不活性ガス雰囲気下で、180～230℃の温度で1時間以上実施される。また、混合及び摩碎処理前に、あらかじめ上記低原子価共晶体を活性化摩碎しておいても良い。活性化摩碎処理の条件は、特に限定されるものではなく、従来 $\alpha$ 、 $\beta$ 又は $\gamma$ 型三塩化チタンを加熱及び摩碎により $\delta$ 型の三塩化チタンに転位させる際に一般に採用されていた通常の活性化摩碎処理条件であれば良く、例えば、特公昭46-26921号及び特公昭46-26922号に記載されている活性化摩碎の条件を挙げることができる。

【0041】

本発明において、上述の低原子化共晶体として、市販品を使用することができ、例えば、「AA型三塩化チタン」として市販されている三塩化チタンは、本発明において定義された低原子価共晶体に含まれ、本発明において使用することができる。

【0042】

本発明においては、上記のようにして得られた低原子化共晶体（以下、これを（a）成分という）に、前記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれる少なくとも1種の化合物、または前記一般式〔I〕～〔III〕から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる物質（以下、これを（b）成分という）を一度に供給しながら混合、摩碎することによって得られる粉末状固体物質を触媒の第1成分（以下、これを（A）成分という）として使用することを骨子とする。

【0043】

前記一般式〔I〕～〔III〕で表される化合物は、一般に有機ルイス塩基化合物として知られている。

【0044】

前記一般式〔I〕で表される化合物の具体的化合物としては、例えば、1級アミン、2級アミン、3級アミン、エチレンジアミン、ピペラジンのようなジアミン類、ピリジン、ピペラジンの如き環状アミン、キノリンの如き複素環芳香族化合物及びその誘導体を挙げることができる。

【0045】

また、前記一般式〔II〕で表される化合物の具体的化合物としては、例えば、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン及びそれらアルキル基またはアリール基の一部または全部がアミノ基又はアルコキシ基で置換された化合物等が挙げられる。

【0046】

また、前記一般式〔III〕で表される化合物の具体的化合物としては、例えば、トリアルキルホスフィンオキサイド、トリアリールホスフィンオキサイド及びそれらアルキル基

またはアリール基の一部または全部がアミノ基又はアルコキシ基で置換された化合物等が挙げられる。

【0047】

また、これら有機ルイス塩基化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる物質も使用できる。この際、使用される有機アルミニウム化合物としては、前記一般式〔IV〕で表される有機アルミニウム化合物が使用できるが、ジアルキルアルミニウムモノハライド、例えば、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリドなどが良好な結果を与える。

【0048】

接触時における有機ルイス塩基化合物と有機アルミニウム化合物との使用量は、モル比で前者：後者が0.5:1～5:1までの範囲が好ましい。これら両化合物の接触は、不活性溶媒の存在下、または不存在下に単に混合することによって行なわれ、その際、温度、処理時間などに特に制限はないが、通常0～100℃、好ましくは室温付近であり、接触時間は、通常1分～1日程度であるが、10～60分が好ましい。得られた生成物は、混合液をそのまま、あるいは必要に応じて分離、精製して使用する。

【0049】

本発明において、これらの有機ルイス塩基化合物、または有機ルイス塩基化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる物質から選ばれた少なくとも1種を（b）成分として使用するものであり、その使用量は、（a）成分である前記遷移金属化合物に対して、モル比（b/a）で0.01～1の範囲内から選択されるが、特に好ましくは0.05～0.5の範囲である。

【0050】

（b）成分を（a）成分に添加する方法としては、所定摩碎時間にわたり全量を均等な速度で供給する方法、或いは均等分割して或いは0.3～3倍の範囲で均等分割部分の量を変化させて供給する方法が挙げられる。

【0051】

両成分の混合、摩碎処理は、通常ボールミル或いは振動ミル等を使用して行なわれる。混合摩碎時間は、数時間～数百時間であるが、好ましくは5～50時間である。

【0052】

混合、摩碎温度は、通常-50～100℃の範囲であれば良いが、-10～50℃の範囲が好ましい。摩碎する間、摩碎温度を変化させることもでき、具体的には、例えば、摩碎時間の前半を比較的高温で、後半を比較的低温で行なうことが好ましい。

【0053】

混合摩碎は、通常アルゴン、窒素、メタン等の不活性ガス雰囲気中で行なわれる。他の不活性ガス、例えば、水蒸気、酸素、水素、アンモニア、ホスフィン、塩素、不飽和炭化水素或いは乾燥した不活性な無機物、例えばアルミナ、シリカ、食塩、塩化マグネシウム等を混合させることもでき、また常温で液体の飽和炭化水素を共存させることもできる。また、混合摩碎は、低原子化共晶体の活性摩碎と同時に行なっても良い。

【0054】

上記のようにして調製された粉末状固体物質は、そのまま後記の環状オレフィン共重合体の重合反応における触媒第1成分（（A）成分）として供することができるが、混合摩碎前または混合摩碎時に加熱処理及び／又は活性化摩碎処理を行なっていない場合には、加熱処理及び／又は活性化摩碎処理を行なった後、触媒第1成分として使用することが好ましい。

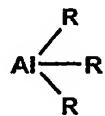
【0055】

一方、本発明における触媒第2成分としては、下記一般式〔V〕または〔VI〕で表される有機アルミニウム化合物との混合物が使用される。

【0056】

## 【化2】

## 一般式 [V]



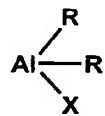
## 【0057】

上記一般式 [V]において、Rは炭素数1～12の炭化水素を表す。

## 【0058】

## 【化3】

## 一般式 [VI]



## 【0059】

上記一般式 [VI]において、Rは炭素数1～12の炭化水素を表し、Xはハロゲン原子を表す。

## 【0060】

上記一般式 [V] 及び [VI]において、炭化水素基Rとしては、通常、炭素数1～12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基、シクロアルキル基が使用される。また、Xのハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が全く同時に使用される。具体的に例を挙げれば、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、又はこれらトリアルキルアルミニウムと、ジメチルアルミニウムモノクロリド、ジメチルアルミニウムモノブロミド、ジメチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノブロミド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジブロピルアルミニウムモノクロリド、ジブロピルアルミニウムモノブロミド等のジアルキルアルミニウムモノハライドとの混合物が挙げられる。

## 【0061】

本発明においては、上述した触媒第1成分((A)成分)と触媒第2成分((B)成分)とから本質的になる触媒系を使用して、オレフィン重合を行なうものであるが、上記2成分以外に、重合反応において第3成分(以下、これを(C)成分という)を用いても良い。このような第3成分((C)成分)としては、(A)成分を調製する際に原料(b)成分として挙げられたもの、すなわち前記[I]～[III]で表される有機ルイス塩基化合物、前記一般式[I]～[III]から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる物質が特に好ましい。

## 【0062】

本発明において、第3成分として(b)成分として挙げられたものを2種以上混合して使用することもできる。

## 【0063】

本発明に係る触媒は、(A)成分と(B)成分及び所望により(C)成分を単に混合することによって調製され、(C)成分を用いる場合においてもその混合順序及び方法にも何ら特別制約はなく、3成分のうち2成分をまず混合した後、他の1成分を混合しても良

い。なお（b）成分の1種以上を重合系中に逐次段階的に添加して使用することもできる。各成分の使用割合は任意で良いが、好ましくは（A）成分：（B）成分のモル比で1：0.1～5.0特に好ましくは1：2～2.0の範囲である。（C）成分を使用する場合には、好ましくは（A）成分：（C）成分のモル比1：0.01～5特に好ましくは1：0.1～2の範囲である。

#### 【0064】

これらの方針において、上述の各成分は、純粋なものでもよく、また適宜希釈剤で希釈して用いても良い。希釈剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ドデカン、流動パラフィン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテルなどが挙げられる。

#### 【0065】

本発明においては、重合又は共重合反応は、不活性炭化水素溶媒等の存在下で溶液重合、スラリー重合、あるいは溶媒不存在下での気相重合など種々の重合方法を取り得る。更に、必要に応じて公知の成分を添加することもできる。

#### 【0066】

本発明に係る重合体としては、少なくとも1種の環状オレフィンを含有することが好ましい。

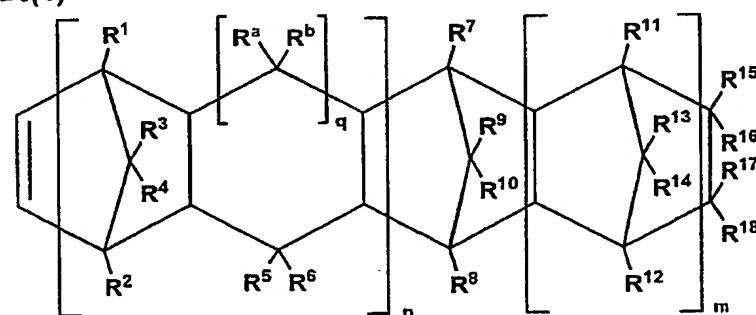
#### 【0067】

本発明で好ましく用いられる重合体又は重合体を構成する環状オレフィンとしては、下記一般式（1）または（2）で表される環状オレフィンが挙げられる。

#### 【0068】

#### 【化4】

#### 一般式(1)



#### 【0069】

上記一般式（1）において、nは0または1であり、mは0または1以上の整数であり、qは0または1である。なお、qが1の場合には、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に、下記に示す原子または炭化水素基であり、qが0の場合には、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>の結合はなくなり、両側の炭素原子が結合して5員環を形成する。

#### 【0070】

R<sup>1</sup>～R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

#### 【0071】

また、炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基

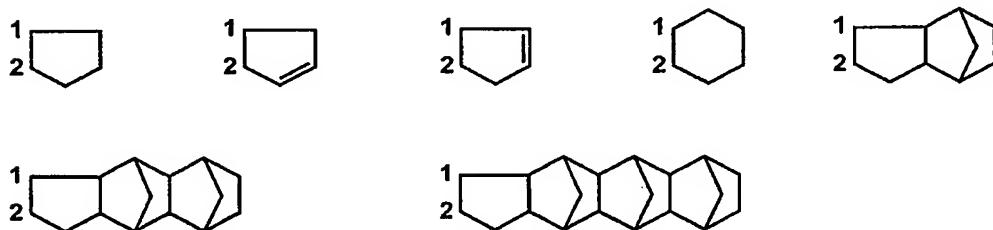
、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの炭化水素基は、その水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

## 【0072】

更に一般式（1）において、R<sup>15</sup>～R<sup>18</sup>がそれぞれ結合して（互いに共同して）単環または多環を形成してもよく、しかも、このようにして形成された単環または多環は二重結合を有してもよい。ここで、形成される単環または多環の具体例を下記に示す。

## 【0073】

## 【化5】



## 【0074】

上記例示において、1または2の番号が付された炭素原子は、一般式（1）におけるそれ respective R<sup>15</sup> (R<sup>16</sup>) または R<sup>17</sup> (R<sup>18</sup>) が結合している炭素原子を示している。また R<sup>15</sup> と R<sup>16</sup> とで、または R<sup>17</sup> と R<sup>18</sup> とでアルキリデン基を形成してもよい。このようなアルキリデン基は、通常、炭素原子数 2 ~ 20 のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基及びイソプロピリデン基を挙げることができる。

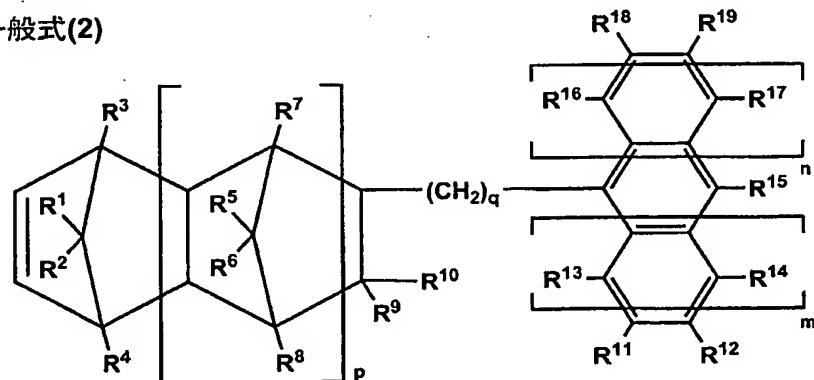
## 【0075】

次いで、前記一般式（2）で表される環状オレフィンについて説明する。

## 【0076】

## 【化6】

## 一般式(2)



## 【0077】

上記一般式（2）において、p 及び q は 0 または 1 以上の整数であり、m 及び n は 0、1 または 2 である。また R<sup>1</sup>～R<sup>19</sup> は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。ハロゲン原子は、前記一般式（1）におけるハロゲン原子と同じ意味である。

## 【0078】

炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基及びアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基及びフェニルエチル基が例示される。

## 【0079】

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基などを例示することができる。これらの炭化水素基及びアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

## 【0080】

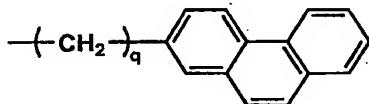
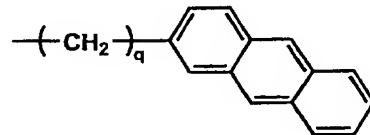
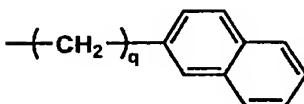
ここで、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が結合している炭素原子と、R<sup>13</sup>が結合している炭素原子またはR<sup>11</sup>が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していくてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、R<sup>9</sup>及びR<sup>13</sup>で表される基が、またはR<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>で表される基が、互いに共同して、メチレン基（-CH<sub>2</sub>-）、エチレン基（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）またはプロピレン基（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

## 【0081】

更に、n=m=0のとき、R<sup>15</sup>とR<sup>12</sup>またはR<sup>15</sup>とR<sup>19</sup>とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していくてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、例えば、下記のようなR<sup>15</sup>とR<sup>12</sup>が更に芳香族環を形成している基が挙げられる。

## 【0082】

## 【化7】



## 【0083】

ここでqは、一般式(2)におけるqと同義である。

## 【0084】

上記のような一般式(1)または一般式(2)で表される環状オレフィンのより具体的な例としては、例えば、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体（ビシクロヘプト-2-エン誘導体）、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペントデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペントカセセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアン

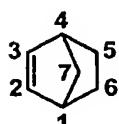
トラセン誘導体などが挙げられる。

【0085】

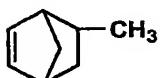
以下に、本発明に係る一般式（1）または（2）で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0086】

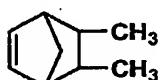
【化8】



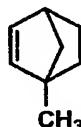
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン  
(=ノルボルネン)



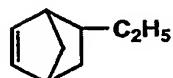
5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



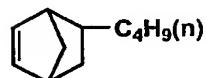
5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



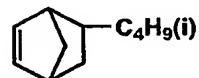
1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



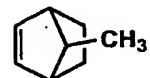
5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-イソブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

等のビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；

【0087】

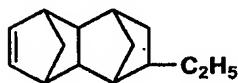
【化9】



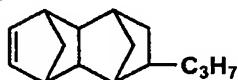
テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]–3–ドデセン



8–メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]–3–ドデセン



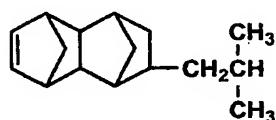
8–エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]–3–ドデセン



8–プロピルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]–3–ドデセン



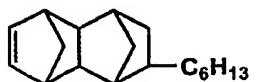
8–ブチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]–3–ドデセン



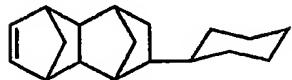
8–イソブチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]–3–ドデセン

【0088】

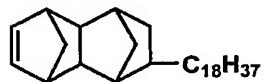
## 【化10】



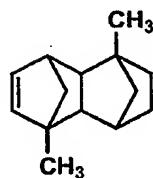
8-ヘキシルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>] -3-ドデセン



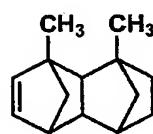
8-シクロヘキシルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>] -3-ドデセン



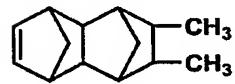
8-ステアリルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>] -3-ドデセン



5,10-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>] -3-ドデセン



2,10-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>] -3-ドデセン



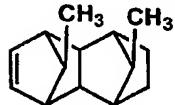
8,9-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>] -3-ドデセン

## 【0089】

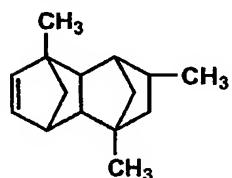
【化11】



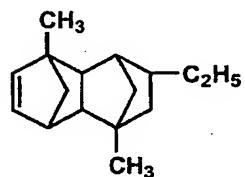
8-エチル-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ードデセン



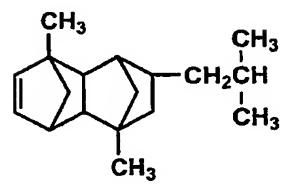
11,12-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ードデセン



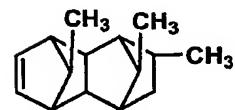
2,7,9-トリメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ードデセン



2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ードデセン



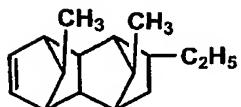
9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ードデセン



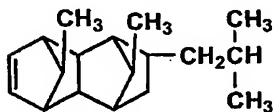
9,11,12-トリメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ードデセン

【0090】

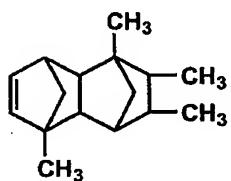
## 【化12】



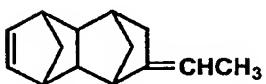
9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



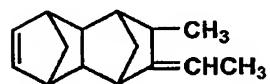
9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



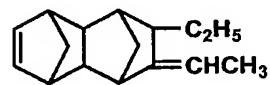
5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



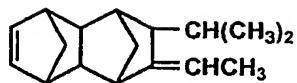
8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



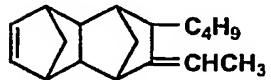
8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン

## 【0091】

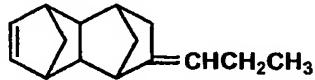
## 【化13】



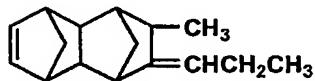
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



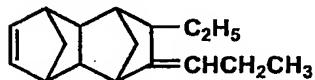
8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



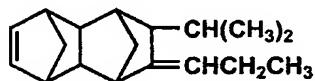
8-n-プロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



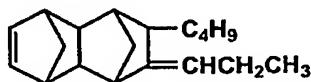
8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



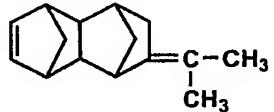
8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン

## 【0092】

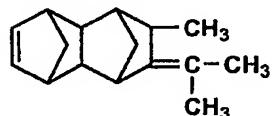
## 【化14】



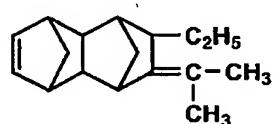
8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



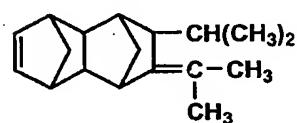
8-イソプロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



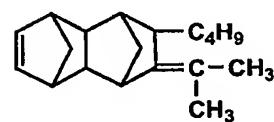
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン



[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>]-3-ドデセン

## 【0093】

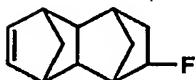
## 【化15】



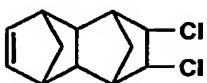
8-クロロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>] -3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>] -3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>] -3-ドデセン

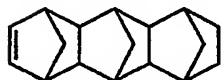


8,9-ジクロロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>] -3-ドデセン

等のテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2.5.17.10</sup>] -3-ドデセン誘導体；

## 【0094】

## 【化16】



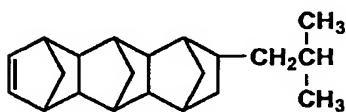
ヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6.110.13.02.7.09.14</sup>] -4-ヘプタデセン



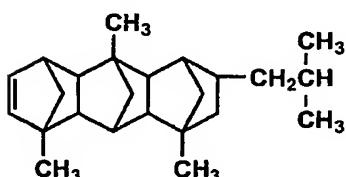
12-メチルヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6.110.13.02.7.09.14</sup>] -4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6.110.13.02.7.09.14</sup>] -4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6.110.13.02.7.09.14</sup>] -4-ヘプタデセン



1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6.110.13.02.7.09.14</sup>] -4-ヘプタデセン

等のヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3.6.110.13.02.7.09.14</sup>] -4-ヘプタデセン誘導体；

## 【0095】

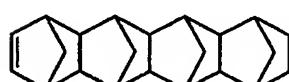
## 【化17】



オクタシクロ  
[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>] - 5 - ドコセン

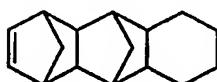


15 - メチルオクタシクロ  
[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>] - 5 - ドコセン

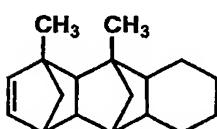


15 - エチルオクタシクロ  
[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>] - 5 - ドコセン

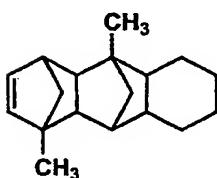
等のオクタシクロ[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.18</sup>.1<sup>13.16</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.17</sup>] - 5 - ドコセン誘導体；



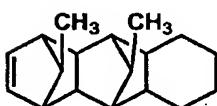
ペンタシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>] - 4 - ヘキサデセン



1,3 - ジメチルペンタシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>] - 4 - ヘキサデセン



1,6 - ジメチルペンタシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>] - 4 - ヘキサデセン



15,16 - ジメチルペンタシクロ  
[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>] - 4 - ヘキサデセン

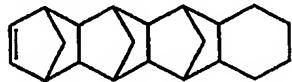
等のペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.14</sup>] - 4 - ヘキサデセン誘導体；

## 【0096】

## 【化18】

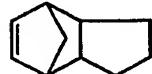


ヘプタシクロ  
[8.7.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.17</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.16</sup>]-5-エイコセン

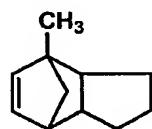


ヘプタシクロ  
[8.8.0.1<sup>2.9</sup>.1<sup>4.7</sup>.1<sup>11.17</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>12.16</sup>]-5-ヘンエイコセン

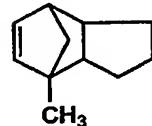
等のヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは  
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



トリシクロ[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]-3-デセン



2-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]-3-デセン

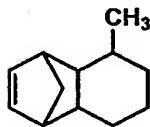
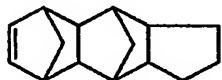
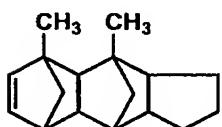
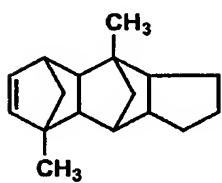
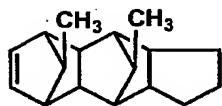


5-メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]-3-デセン

等のトリシクロ[4.3.0.1<sup>2.5</sup>]-3-デセン誘導体；

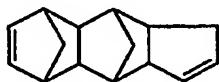
## 【0097】

## 【化19】

トリシクロ[4.4.0.1<sup>2.5</sup>]-3-ウンデセン10-メチルトリシクロ[4.4.0.1<sup>2.5</sup>]-3-ウンデセン等のトリシクロ[4.4.0.1<sup>2.5</sup>]-3-ウンデセン誘導体；ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]-4-ペンタデセン1,3-ジメチルペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]-4-ペンタデセン1,6-ジメチルペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]-4-ペンタデセン14,15-ジメチルペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]-4-ペンタデセン等のペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]-4-ペンタデセン誘導体；

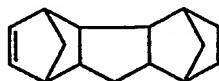
## 【0098】

## 【化20】

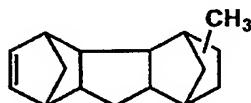


ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>] -4,10-ペンタデカジエン

等のジエン化合物；



ペンタシクロ  
[7.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>9.12</sup>.0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン



メチル置換ペンタシクロ  
[7.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>9.12</sup>.0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン

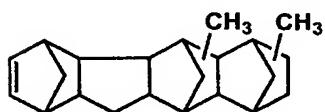
等のペンタシクロ[7.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>9.12</sup>.0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン誘導体；

## 【0099】

## 【化21】

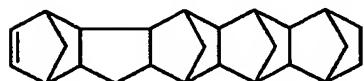


ペンタシクロ  
[8.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.17</sup>.1<sup>12.15</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.16</sup>] -4-エイコセン

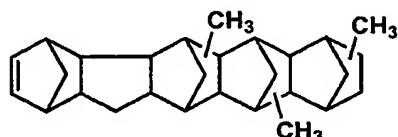


ジメチル置換ヘプタシクロ  
[8.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.17</sup>.1<sup>12.15</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.16</sup>] -4-エイコセン

等のヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.17</sup>.1<sup>12.15</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.16</sup>] -4-エイコセン誘導体；



ノナシクロ  
[10.9.1.1<sup>4.7</sup>.1<sup>13.20</sup>.1<sup>15.18</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>2.10</sup>.0<sup>12.21</sup>.0<sup>14.19</sup>] -5-ペンタコセン

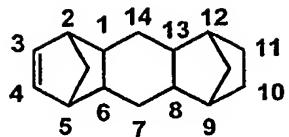


トリメチル置換基ノナシクロ  
[10.9.1.1<sup>4.7</sup>.1<sup>13.20</sup>.1<sup>15.18</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>2.10</sup>.0<sup>12.21</sup>.0<sup>14.19</sup>] -5-ペンタコセン

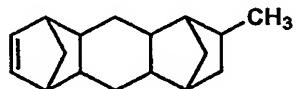
等のノナシクロ[10.9.1.1<sup>4.7</sup>.1<sup>13.20</sup>.1<sup>15.18</sup>.0<sup>3.8</sup>.0<sup>2.10</sup>.0<sup>12.21</sup>.0<sup>14.19</sup>] -5-ペンタコセン  
誘導体；

## 【0100】

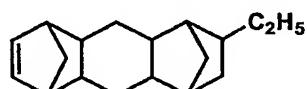
## 【化22】



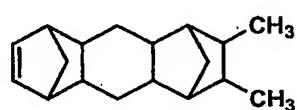
ペンタシクロ  
[8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ヘキサデセン



11-メチル-ペントシクロ  
[8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ヘキサデセン

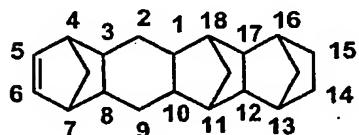


11-エチル-ペントシクロ  
[8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ヘキサデセン

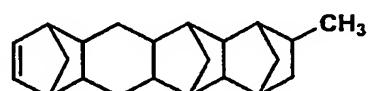


10,11-ジメチル-ペントシクロ  
[8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ヘキサデセン

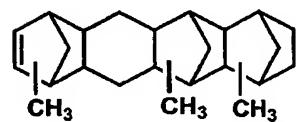
等のペントシクロ[8.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ヘキサデセン誘導体；



ヘプタシクロ  
[8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]  
-5-ヘンエイコセン



15-メチルヘプタシクロ  
[8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]  
-5-ヘンエイコセン

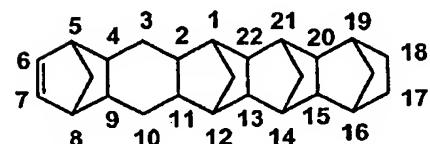


トリメチル-ヘプタシクロ  
[8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]  
-5-ヘンエイコセン

等のヘプタシクロ[8.8.0.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-ヘンエイコセン誘導体；

## 【0101】

## 【化23】



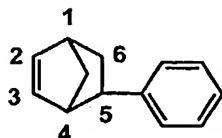
ノナシクロ  
[10.10.1.1^{5.8}.1^{14.21}.1^{16.19}.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{13.22}.0^{15.20}]  
-5-ヘキサコセン

等のノナシクロ[10.10.1.1^{5.8}.1^{14.21}.1^{16.19}.0^{2.11}.0^{4.9}.0^{13.22}.0^{15.20}]-5-ヘキサコセン  
誘導体；

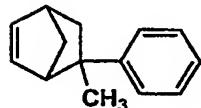
## 【0102】

## 【化24】

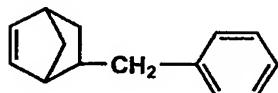
そしてさらには、



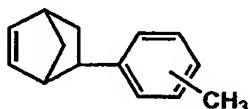
5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



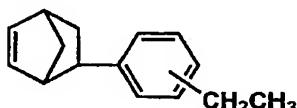
5-メチル-5-フェニル[2.2.1]ヘプト-2-エン



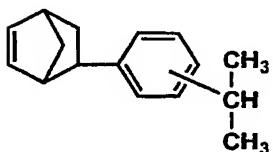
5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-トリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



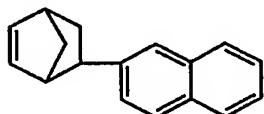
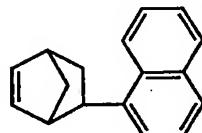
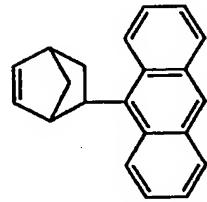
5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

## 【0103】

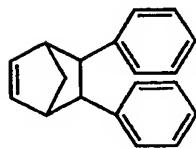
【化25】



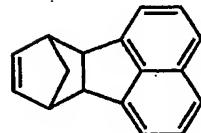
5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

5-( $\beta$ -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5-( $\alpha$ -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

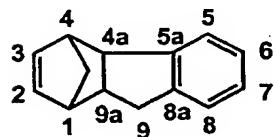
5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0104】  
【化26】

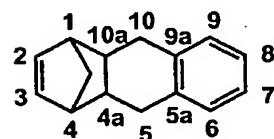
5,6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



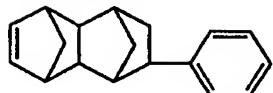
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン



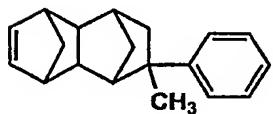
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン

【0105】

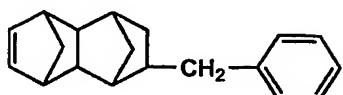
【化27】



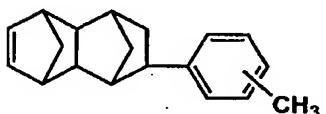
8-フェニル-8-フェニルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>]-3-ドデセン



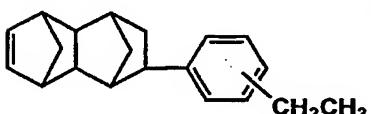
8-メチル-8-フェニル-8-フェニルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>]-3-ドデセン



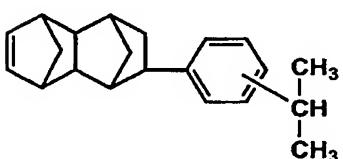
8-ベンジル-8-フェニルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>]-3-ドデセン



8-トリル-8-フェニルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>]-3-ドデセン



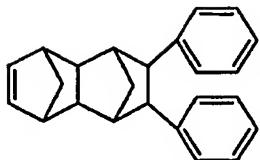
8-(エチルフェニル)テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>]-3-ドデセン



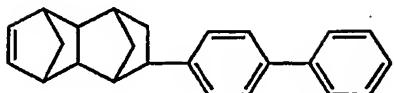
8-(イソプロピルフェニル)テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5.1<sup>7.10</sup></sup>]-3-ドデセン

【0106】

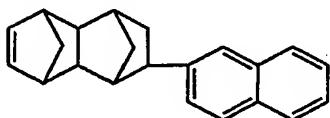
## 【化28】



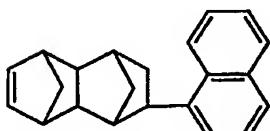
8,9-ジフェニル-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン



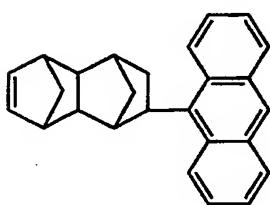
8-(ビフェニル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン



8-( $\beta$ -ナフチル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン



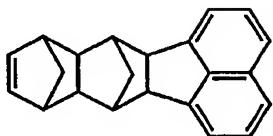
8-( $\alpha$ -ナフチル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン



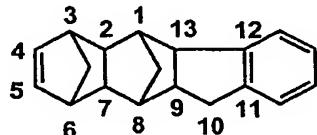
8-(アントラセニル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

【0107】

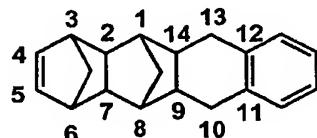
## 【化29】



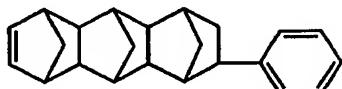
(シクロペニタジエンーアセナフチレン付加物)にシクロペニタジエンを  
さらに付加した化合物



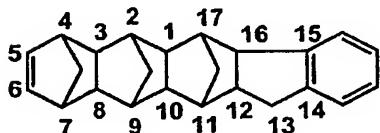
11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペニタデセン



11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘキサデセン



11-フェニル-4-ヘキサデセン



14,15-ベンゾー-ヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセン

## 【0108】

重合体を構成する非環状オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状 $\alpha$ -オレフィン；4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどの分岐状 $\alpha$ -オレフィンなどが挙げられる。好ましくは、炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。このような直鎖状または分岐状の $\alpha$ -オレフィンは置換基で置換されていても良く、また1種単独、或いは2種以上組合わせて用いることができる。

## 【0109】

置換基としては、種々のものが挙げられ特に制限はないが、代表的なものとしてアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド

、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、ヒドロキシル及びメルカプトの各基、並びにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基、スルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、スルファモイル、ホスホリル、カルバモイル、アシル、アシルオキシ、オキシカルボニル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ハロゲン置換アルコキシ、ハロゲン置換アリールオキシ、ピロリル、テトラゾリル等の各基及びハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0110】

上記アルキル基としては炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。

## 【0111】

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基；スルホニアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記のアルキル基、アリール基が挙げられる。

## 【0112】

アルケニル基としては炭素数2～23のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

## 【0113】

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル等；飽和複素環としては5～7員のものが好ましく、具体的にはテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば、3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ等；複素環チオ基としては5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば、2-ピリジルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、ジメチルブチルシロキシ等；イミド基としては琥珀酸イミド、3-ヘプタデシル琥珀酸イミド、フタルイミド、グルタルイミド等；スピロ化合物残基としてはスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1.3.7]デカン-1-イル、7, 7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

## 【0114】

スルホニル基としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン置換アルキルスルホニル基、ハロゲン置換アリールスルホニル基等；スルフィニル基としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；スルファモイル基としては、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル等；ホスホリル基としては、アルコキシホスホリル基、アリールオキシホスホリル基、アルキルホスホリル基、アリールホスホリル基等；カルバモイル基としては、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基等；アシル基としては、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等；ハロゲン置換アルコキシ基としては $\alpha$ -ハロゲン置換アルコキシ基等；ハロゲン置換アリールオキシ基としては、テトラフルオロアリールオキシ基、ペンタフルオロアリールオキシ基等；ピロリル基としては1-ピロリル等；テトラゾリル基としては

1-テトラゾリル等の各基が挙げられる。

【0115】

上記置換基の他に、トリフルオロメチル、ヘプタフルオロー-i-プロピル、ノニルフルオロー-t-ブチル等の各基や、テトラフルオロアリール基、ペンタフルオロアリール基なども好ましく用いられる。更に、これらの置換基は、他の置換基で置換されてもよい。

【0116】

本発明に係る重合体中の非環状モノマー含有量は、成形性の観点から20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上、90質量%以下であることがより好ましく、30質量%以上、85質量%以下であることが更に好ましい。

【0117】

本発明に係る重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、好ましくは80～250°C、より好ましくは90～220°C、最も好ましくは100～200°Cの範囲である。数平均分子量 ( $M_n$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは10,000～1,000,000、より好ましくは20,000～500,000、最も好ましくは50,000～300,000の範囲である。分子量分布は、上記  $M_n$  と同様に GPC で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) で表したときに、好ましくは2.0以下である。 $M_w/M_n$  が大きすぎると、成形体の機械的強度や耐熱性が低下する。特に機械的強度、耐熱性、成形加工性を向上させるには、 $M_w/M_n$  が1.8以下がより好ましく、1.6以下が特に好ましい。

【0118】

重合時の温度は、0～200°C、好ましくは50～150°Cの範囲から選ばれ、圧力は大気圧～100気圧の範囲から選ばれる。また、重合体帯域に水素を存在させることによって、生成する重合体の分子量を容易に調整することができる。

【0119】

本発明に係るオレフィン系樹脂は、1成分の環状モノマーから合成された高分子でもよいが、好適には2成分以上の環状モノマー、或いは環状モノマーと非環状モノマーを用いて合成された重合体が選ばれる。この重合体については、100成分以上のモノマーを用いて製造しても良いが生産効率重合安定性からモノマーの混合は10成分以下が好ましい。更に好ましいのは、5成分以下である。

【0120】

また、得られた重合体は、結晶性高分子でも非晶性高分子でもかまわないと、好ましくは非晶性高分子が良い。

【0121】

本発明に係る重合体及び重合体の炭素-炭素不飽和結合（芳香環含む）を水素添加する方法には、公知の方法を用いることができるが、中でも、水素添加率を高くし、且つ水素添加反応と同時に起こる重合体鎖切断反応を少なくするために、有機溶媒中、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む触媒を用いて水素添加反応を行なうのが好ましい。水素化触媒は、不均一触媒、均一触媒のいずれも使用可能である。不均一系触媒は、金属または金属化合物のままで、又は適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭化カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素等が挙げられ、触媒の担持量は、触媒合計質量に対する金属含有量で、通常0.01～80質量%、好ましくは0.05～60質量%の範囲である。均一系触媒は、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物と有機金属化合物（例えば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物等）とを組み合わせた触媒、またはロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体触媒を用いることができる。これらの水素添加触媒は、それぞれ単独で、或いは2種類以上組み合わせて使用することができ、その使用量は、重合体100質量部に対して、通常、0.01～100質量部、好ましくは0.05～50質量部、より好ましくは0.1～30質量部である。

## 【0122】

水素添加反応温度は、通常0～300℃の温度であり、好ましくは室温～250℃、特に好ましくは50～200℃の温度範囲である。

## 【0123】

また、水素圧力は、通常0.1MPa～30MPa、好ましくは1MPa～20MPa、より好ましくは2MPa～15MPaである。得られた水素添加物の水素添加率は、耐熱性や耐候性の観点から、<sup>1</sup>H-NMRによる測定において、主鎖の炭素-炭素不飽和結合の通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上である。水素化率が低いと、得られる重合体の透過率、低複屈折性、熱安定性等の光学特性が低下する。

## 【0124】

本発明に係る重合体及び重合体の水素添加反応において用いられる溶媒としては、本発明に係る重合体及び重合体を溶解し、溶媒自体が水素添加されないものであれば特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

## 【0125】

本発明に係る重合体又は重合体の水素添加物の製造は、重合体溶液から重合体又は重合体水素添加物を単離した後、再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する水素添加触媒を除去することができる。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを窒素または水素ガスの雰囲気下でトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物で接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

## 【0126】

本発明に係る重合体又は重合体の水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

## 【0127】

本発明に係る重合体又は重合体に水素添加方法を用いると、水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、この様にして得られる重合体又は重合体の水素添加物は、容易に酸化されることなく、優れた重合体又は重合体水素添加物となる。

## 【0128】

(樹脂組成物の調製方法)

本発明に係る樹脂組成物の調製方法について説明する。

## 【0129】

本発明に係る樹脂組成物は、成型する工程（成型プロセス）の前に、特定の加工処理をすることが好ましく、加工処理の段階で通常樹脂に添加される可塑剤、酸化防止剤、その他の添加剤を加えても良い。

## 【0130】

本発明に係る樹脂組成物の調製方法としては、混練プロセスまたは混合物を溶媒に溶解、溶媒除去、乾燥を経て組成物を得るプロセス等が好ましい調製方法として挙げられるが、更に好ましい調製方法は、混練プロセスである。また、混練プロセスとして、通常の樹脂の配合に用いる混練装置を用いることができる。例えば、ロール、バンパリーミキサ、二軸混練機、ニーダールーダなどを用いることができるが、好ましくは、バンパリーミキサ、二軸混練機、ニーダールーダ等が挙げられる。樹脂の酸化を防ぐ目的で、密閉系で混練り可能な装置が好適に使用され、更に好ましくは、窒素やアルゴンなどの不活性ガス化で混練プロセスを行うことが望ましい。

### 【0131】

#### 《その他の配合剤》

本発明に係る樹脂組成物の調製時や樹脂組成物の成型工程においては、必要に応じて各種添加剤（配合剤ともいう）を添加することができる。添加剤については、格別限定はないが、酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤などの安定剤；滑剤、可塑剤などの樹脂改質剤；軟質重合体、アルコール性化合物等の白濁防止剤；染料や顔料などの着色剤；帯電防止剤、難燃剤、フライヤーなどが挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は本発明に記載の効果を損なわない範囲で適宜選択される。本発明においては、特に、重合体が少なくとも可塑剤または酸化防止剤を含有することが好ましい。

### 【0132】

#### 《可塑剤》

可塑剤としては、特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等を挙げることができる。

### 【0133】

リン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジー-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、例えば、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、例えば、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、例えば、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリエチルシトレート、トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリ-n-(2-エチルヘキシル)シトレート等を挙げることができる。

### 【0134】

#### 《酸化防止剤》

本発明に用いられる酸化防止剤について説明する。

### 【0135】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成型時の酸化劣化等によるレンズの着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、本発明に係る重合体100質量部に対して好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.

01~1 質量部である。

**【0136】**

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-t-アミル-6-(1-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンービス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン[すなわち、ペンタエリスリメチルテトラキス(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)]、トリエチレングリコールビス(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)などのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。

**【0137】**

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどのモノホスファイト系化合物；4,4'-ブチリデンービス(3-メチル-6-t-ブチルフェニルジートリデシルホスファイト)、4,4'-イソプロピリデンービス(フェニルジーアルキル(C12~C15)ホスファイト)などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどが特に好ましい。

**【0138】**

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3,3-チオジプロピオネート、ジミリスチル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3,3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3,3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス-( $\beta$ -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3,9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。

**【0139】**

**《耐光安定剤》**

本発明に用いられる耐光安定剤について説明する。

**【0140】**

耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤などが挙げられるが、本発明においては、レンズの透明性、耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤を用いるのが好ましい。ヒンダードアミン系耐光安定剤(以下、HALSと記す。)の中でも、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒として用いたGPCにより測定したポリスチレン換算のMnが1,000~10,000であるものが好ましく、2,000~5,000であるものがより好まし

く、2, 800～3, 800であるものが特に好ましい。Mnが小さすぎると、該HALSをブロック共重合体に加熱溶融混練して配合する際に、揮発のため所定量を配合できなかったり、射出成型等の加熱溶融成型時に発泡やシルバーストリークが生じるなど加工安定性が低下する。また、ランプを点灯させた状態でレンズを長時間使用する場合に、レンズから揮発性成分がガスとなって発生する。逆にMnが大き過ぎると、ブロック共重合体への分散性が低下して、レンズの透明性が低下し、耐光性改良の効果が低減する。したがって、本発明においては、HALSのMnを上記範囲とすることにより加工安定性、低ガス発生性、透明性に優れたレンズが得られる。

#### 【0141】

このようなHALSの具体例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス-[4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[|(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル|(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン|(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン|(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]などの、ピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS；コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシー-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量HALS等が挙げられる。

#### 【0142】

これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[|(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル|(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン|(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物などのMnが2, 000～5, 000のものが好ましい。

#### 【0143】

本発明に係る樹脂組成物に対する上記配合量は、重合体100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.02～15質量部、特に好ましくは0.05～10質量部である。添加量が少なすぎると耐光性の改良効果が十分に得られず、屋外で長時間使用する場合等に着色が生じる。一方、HALSの配合量が多すぎると、その一部がガスとなって発生したり、樹脂への分散性が低下して、レンズの透明性が低下する。

#### 【0144】

また、本発明に係る樹脂組成物に、更に最も低いガラス転移温度が30℃以下である化合物を配合することにより、透明性、耐熱性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁を防止できる。

#### 【0145】

##### 《光学用樹脂レンズの作製方法》

次いで、本発明の光学用樹脂レンズの作製方法について説明する。

#### 【0146】

本発明の光学用樹脂レンズは、まず、樹脂組成物（樹脂単独の場合もあれば、樹脂と添加剤との混合物の場合もある）を調製し、次いで、得られた樹脂組成物を成型する工程を含む。

#### 【0147】

本発明に係る樹脂組成物の成型方法について説明する。

#### 【0148】

本発明の光学用樹脂レンズは、まず、樹脂組成物（樹脂単独の場合もあれば、樹脂と添加剤との混合物の場合もある）を調製し、次いで、得られた樹脂組成物を成型する工程を含む。

#### 【0149】

本発明に係る樹脂組成物の成型物は、前記樹脂組成物からなる成型材料を成型して得られる。成型方法としては、格別制限されるものはないが、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成型物を得る為には溶融成型が好ましい。溶融成型法としては、例えば、市販のプレス成型、市販の押し出し成型、市販の射出成型等が挙げられるが、射出成型が成型性、生産性の観点から好ましい。

#### 【0150】

成型条件は使用目的、または成型方法により適宜選択されるが、例えば、射出成型における樹脂組成物（樹脂単独の場合または樹脂と添加物との混合物の両方がある）の温度は、成型時に適度な流動性を樹脂に付与して成型品のヒケやひずみを防止し、樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、更に、成型物の黄変を効果的に防止する観点から150℃～400℃の範囲が好ましく、更に好ましくは200℃～350℃の範囲であり、特に好ましくは200℃～330℃の範囲である。

#### 【0151】

本発明に係る成型物は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状など種々の形態で使用することができ、また、低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、本発明の光学用樹脂レンズとして用いられるが、その他の光学部品としても好適である。

#### 【0152】

##### 《光学用樹脂レンズ》

本発明の光学用樹脂レンズは、上記の作製方法により得られるが、光学部品への具体的な適用例としては、以下のようである。

#### 【0153】

例えば、光学レンズや光学プリズムとしては、カメラの撮像系レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズなどのレンズ；眼鏡レンズなどの全光線透過型レンズ；CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き変え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などの光ディスクのピックアップレンズ；レーザビームプリンターのfθレンズ、センサー用レンズなどのレーザ走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズなどが挙げられる。

#### 【0154】

光ディスク用途としては、CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き変え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などが挙げられる。その他の光学用途としては、液晶ディスプレイなどの導光板；偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルムなどの光学フィルム；光拡散板；光カード；液晶表示素子基板などが挙げられる。

#### 【0155】

これらの中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズやレーザ走査系レンズとして好適であり、ピックアップレンズに最も好適に用いられる。

#### 【0156】

本発明の光学用樹脂レンズの用途の一例として、光ディスク用のピックアップ装置に用いる対物レンズとして用いられる例を図1を用いて説明する。

## 【0157】

本形態では、使用波長が405nmのいわゆる青紫色レーザ光源を用いた「高密度な光ディスク」をターゲットとしている。この光ディスクの保護基板厚は0.1mmであり、記憶容量は約30GBである。

## 【0158】

図1は、本発明に用いられる光ピックアップ装置の一例を示す模式図である。

## 【0159】

光ピックアップ装置1において、レーザダイオード(LD)2は、光源であり、波長 $\lambda$ が405nmの青紫色レーザが用いられるが、波長が390nm～420nmである範囲のものを適宜採用することができる。

## 【0160】

ビームスプリッタ(BS)3はLD2から入射する光源を対物光学素子(OBL)4の方向へ透過させるが、光ディスク(光情報記録媒体)5からの反射光(戻り光)について、センサーレンズ(SL)6を経て受光センサー(PD)7に集光させる機能を有する。

## 【0161】

LD2から出射された光束は、コリメータ(COL)8に入射し、これによって無限平行光にコリメートされたのち、ビームスプリッタ(BS)3を介して対物レンズOBL4に入射する。そして光ディスク(光情報記録媒体)5の保護基板5aを介して情報記録面5b上に集光スポットを形成する。ついで情報記録面5b上で反射したのち、同じ経路をたどって、1/4波長板(Q)9によって偏光方向を変えられ、BS3によって進路を曲げられ、センサーレンズ(SL)6を経てセンサー(PD)7に集光する。このセンサーによって光電変換され、電気的な信号となる。

## 【0162】

なお対物光学素子OBL4は、樹脂によって射出成型された単玉の光学用樹脂レンズである。そしてその入射面側に絞り(AP)10が設けられており、光束径が定められる。ここでは入射光束は3mm径に絞られる。そして、アクチュエータ(AC)11によって、フォーカシングやトラッキングが行われる。

## 【0163】

なお、光情報記録媒体の保護基板厚、更にピットの大きさにより、対物光学素子OBL4に要求される開口数も異なる。ここでは、高密度な、光ディスク(光情報記録媒体)5の開口数は0.85としている。

## 【実施例】

## 【0164】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0165】

## 《共重合体及び水素添加物の合成》

以下に、本発明の共重合体及び水素添加物の代表的合成例を示す。なお、得られた共重合体及び水素添加物の物性値は、以下の方法により測定した。

## 【0166】

## [平均分子量(Mn)の測定]

GPCを使用し、得られた共重合体及び水素添加物をクロロホルムに溶解し、TOSO H製HLC-8220GPC、TSKgel Super HM-Mカラムを使用し、40℃において流量0.6ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を較正した。

## 【0167】

## [ガラス転移温度(Tg)の測定]

島津製作所製DSC-50により、窒素中10℃/分の昇温速度で、10mgの共重合体及び水素添加物の粉末を測定し、JIS-K-7121に規定の方法に従い求めた。

## 【0168】

## 〔水素添加率の測定〕

共重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、 $400\text{MHz}$   $^1\text{H-NMR}$  を用いて  $\delta = 4.5 \sim 6.0\text{ ppm}$  の主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

## 【0169】

## 〔触媒成分の調製〕

## 〈触媒第1成分Aの調製：本発明〉

市販のAA型三塩化チタン $20\text{g}$ に、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPTA) $3.0\text{g}$  ( $16.7\text{mmol}$ )を一度に添加し、アルゴン雰囲気下、室温で20時間ボールミルで混合、摩碎して、触媒第1成分Aを得た。

## 【0170】

## 〈触媒第1成分Bの調製：本発明〉

上記触媒第1成分Aの調製において、HMPTAに代えて、トリn-ブチルホスフィン(TNBP)を $3.4\text{g}$  ( $16.8\text{mmol}$ )用いた以外は同様にして、触媒第1成分Bを得た。

## 【0171】

## 〈触媒第1成分Cの調製：本発明〉

上記触媒第1成分Aの調製において、HMPTAに代えて、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を $1.8\text{g}$  ( $15.5\text{mmol}$ )用いた以外は同様にして、触媒第1成分Cを得た。

## 【0172】

## 〈触媒第1成分Dの調製：比較例〉

上記触媒第1成分Aの調製において、HMPTAに代えて、ベンゾフェノンを $2.9\text{g}$  ( $16.0\text{mmol}$ )用いた以外は同様にして、触媒第1成分Dを得た。

## 【0173】

## 〔共重合体及び水素添加物の合成〕

## (合成例1：エチレン・ノルボルネン共重合体A-1の合成(本発明))

減圧乾燥及び窒素置換した15リットルのオートクレーブに、常温でノルボルネン $8.87\text{g}$  ( $9.42\text{mol}$ )、シクロヘキサン $777\text{ml}$ 、トリイソブチルアルミニウム $1.78\text{g}$  ( $8.98\text{mmol}$ )加え、続いて攪拌下でエチレンを $588\text{kPa}$ まで加圧した後脱圧し、この加圧及び脱圧操作を3回繰り返した。その後、系内をエチレンで $147\text{kPa}$ に加圧し、昇温を開始し $80^\circ\text{C}$ に到達させた。その後エチレンにて内圧が $588\text{kPa}$ となるように加圧した。15分間攪拌した後、上記調製した触媒第1成分Aの $449.0\text{mg}$ を系内に添加することによって、エチレンとノルボルネンとの共重合を開始させた。重合中、エチレンを連続的に供給することにより内圧を、 $588\text{kPa}$ に保持した。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対して濃塩酸 $5\text{ml}$ を添加した水溶液と $1:1$ の割合で用いて洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去し、更に蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、共重合体を析出させた後、アセトンで充分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、 $130^\circ\text{C}$ 、 $46.6\text{kPa}$ で12時間乾燥した。

## 【0174】

以上のようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1の収量は $291\text{g}$ 、GPCで測定した数平均分子量 $M_n$ は $98,200$ 、 $M_w/M_n$ は $1.81$ であり、ガラス転移点( $T_g$ )は $132^\circ\text{C}$ 、ノルボルネン含量は $47.3\text{mol\%}$ であった。

## 【0175】

## (合成例2：ノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1の合成(本発明))

減圧乾燥及び窒素置換した15リットルのオートクレーブに、常温でノルボルネンの $8.7\text{g}$  ( $9.42\text{mol}$ )、1-ヘキセンの $1178\text{ml}$  ( $9.42\text{mol}$ )、シクロヘ

キサン777ml、トリイソブチルアルミニウム1.78g(8.98mmol)加え、続いて攪拌下に窒素を588kPaまで加圧した後脱圧し、この加圧及び脱圧操作を3回繰り返した。その後、系内を窒素で147kPaに加圧し、昇温を開始し100℃に到達させた。その後窒素にて内圧が588kPaとなるように加圧した。15分間攪拌した後、上記調製した触媒第1成分Bの449.2mgを系内に添加することによって、ノルボルネンと1-ヘキセンとの共重合を開始させた。重合中、窒素を連続的に供給することにより内圧を588kPaに保持した。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合で用いて洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去し更に蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、共重合体を析出させた後、アセトンで充分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、46.6kPaで12時間乾燥した。

## 【0176】

以上のようにして得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1の収量は278g、GPCで測定した数平均分子量Mnは89,700、Mw/Mnは1.91であり、ガラス転移点(Tg)は125℃、ノルボルネン含量は58.1mol%であった。

## 【0177】

(合成例3：エチレン・ノルボルネン共重合体C-1の合成(本発明))

上記合成例1において、触媒第1成分Aに代えて、上記調製した触媒第1成分Cの449.0mgを用いた以外は同様にして、エチレン・ノルボルネン共重合体C-1を得た。このエチレン・ノルボルネン共重合体C-1の収量は283g、GPCで測定した数平均分子量Mnは87,200、Mw/Mnは1.72であり、ガラス転移点(Tg)は130℃、ノルボルネン含量は48.6mol%であった。

## 【0178】

(合成例4：エチレン・ノルボルネン共重合体D-1の合成(比較例))

上記合成例1において、触媒第1成分Aに代えて、上記調製した触媒第1成分Dの449.1mgを用いた以外は同様にして、エチレン・ノルボルネン共重合体D-1を得た。このエチレン・ノルボルネン共重合体D-1の収量は268g、GPCで測定した数平均分子量Mnは84,500、Mw/Mnは1.78であり、ガラス転移点(Tg)は129℃、ノルボルネン含量は46.1mol%であった。

## 【0179】

(合成例5：炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2の合成(本発明))

25リットルのオートクレーブに、上記合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1の250.0gを、乾燥テトラヒドロフラン(13.5L)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(200mg、0.21mmol)とトリエチルアルミニウム(125mg、1.06mmol)の乾燥テトラヒドロフラン(1.5L)溶液を加え、水素圧8.5MPa、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

## 【0180】

この共重合体水素添加物溶液を、攪拌下のメタノール(50L)液中に加えて共重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2を得た。得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2の<sup>1</sup>H-NMRから算出した水素添加率は、主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した数平均分子量Mnは94,200、Mw/Mnは1.71であり、DSCで測定したガラス転移温度は131℃であった。

## 【0181】

(合成例6：炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2の合成(本発明))

上記合成例5において、合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1に

代えて、合成例2で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1を用いた以外は同様にして、白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2を得た。

#### 【0182】

この炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2は、<sup>1</sup>H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した数平均分子量M<sub>n</sub>は83, 700、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.86であり、DSCで測定したガラス転移温度は120℃であった。

#### 【0183】

(合成例7：炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2の合成(比較例))

上記合成例5において、合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、合成例3で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体C-1を用いた以外は同様にして白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2を得た。

#### 【0184】

この炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2は、<sup>1</sup>H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した数平均分子量M<sub>n</sub>は80, 300、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.67であり、DSCで測定したガラス転移温度は127℃であった。

#### 【0185】

(合成例8：炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体D-2の合成(比較例))

上記合成例5において、合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、合成例4で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体D-1を用いた以外は同様にして白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体D-2を得た。

#### 【0186】

この炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体D-2は、<sup>1</sup>H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した数平均分子量M<sub>n</sub>は82, 900、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.64であり、DSCで測定したガラス転移温度は125℃であった。

#### 【0187】

実施例1

《光学用樹脂レンズの作製》

〔光学用樹脂レンズ1の作製：本発明〕

上記合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1の200gを、ポリラボシステム(英弘精機(株)製)を用いて、窒素雰囲気下190℃で10分間混練を行った。上記と同一条件で10バッチの混練を行った材料を作製し、粉碎した。粉碎された材料を用いて、インライン射出成型機により、型締圧力490kN、金型温度120℃、射出圧力69.0MPaで射出成型を行い、直径1cmの光学用樹脂レンズ1を20個作製した。

#### 【0188】

〔光学用樹脂レンズ2の作製：本発明〕

上記光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、合成例2で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ2を20個作製した。

#### 【0189】

〔光学用樹脂レンズ3の作製：本発明〕

上記光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、合成例3で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体C-1を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ3を20個作製した。

#### 【0190】

〔光学用樹脂レンズ4の作製：比較例〕

上記光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代

えて、合成例4で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体D-1を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ4を20個作製した。

## 【0191】

## 《光学用樹脂レンズの耐久性評価》

上記作製した光学用樹脂レンズ1～4の各々を、図1に示す光ピックアップ装置の対物レンズとして用い、60℃の雰囲気下、15mWの青色レーザ光（波長405nm）を500時間連続照射、2000時間連続照射した時の各々の連続照射後のレンズの白濁の度合いを目視観察し、下記の基準にしたがって耐久性の評価を行った。

## 【0192】

- ：白濁発生等が全くなく、実用上許容の範囲にある
  - △：僅かに白濁発生が観察されるが、実用上許容の範囲にある
  - ×：白濁発生等が明らかに観察され、実用上不可である
- 以上により得られた評価結果を、表1に示す。

## 【0193】

【表1】

光学用樹脂 レンズ番号	連続照射時の耐久性		備考
	500 時間	2000 時間	
1	○	○	本発明
2	○	○	本発明
3	○	△	本発明
4	×	×	比較例

## 【0194】

表1に記載の結果より明らかなように、比較の光学用樹脂レンズ4に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ1～3は優れた耐久性を示すことが明らかである。

## 【0195】

## 実施例2

## 《光学用樹脂レンズの作製》

## 〔光学用樹脂レンズ5の作製：本発明〕

実施例1に記載の光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、前記合成例5で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ5を20個作製した。

## 【0196】

## 〔光学用樹脂レンズ6の作製：本発明〕

上記光学用樹脂レンズ5の作製において、炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2に代えて、前記合成例6で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ6を20個作製した。

## 【0197】

## 〔光学用樹脂レンズ7の作製：本発明〕

上記光学用樹脂レンズ5の作製において、炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2に代えて、前記合成例7で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ7を20個作製した。

## 【0198】

## 〔光学用樹脂レンズ8の作製：比較例〕

上記光学用樹脂レンズ5の作製において、炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2に代えて、前記合成例8で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体D-2を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ8を20個作製した。

## 【0199】

## 《光学用樹脂レンズの耐久性評価》

上記作製した光学用樹脂レンズ5～8の各々を、実施例1に記載の方法と同様にして耐久性の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

## 【0200】

【表2】

光学用樹脂 レンズ番号	連続照射時の耐久性		備考
	500時間	2000時間	
5	○	○	本発明
6	○	○	本発明
7	○	△	本発明
8	×	×	比較例

## 【0201】

表2に記載の結果より明らかなように、比較の光学用樹脂レンズ8に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ5～7は優れた耐久性を示すことが明らかである。

## 【0202】

## 実施例3

## 《光学用樹脂レンズの作製》

## 〔光学用樹脂レンズ9の作製〕

前記合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1を、実施例1に記載の光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で調製して粉碎物とし、インライン射出成型機で、型締圧力490kN、金型温度120℃、射出圧力67.0MPaで射出成型を行った。このとき、樹脂フィード量100gに対し、0.5gのイルガノックス1010（チバ・ガイギー社製、フェノール系酸化防止剤）を添加しながら、直径1cmの光学用樹脂レンズ7を20個作製した。

## 【0203】

## 〔光学用樹脂レンズ10～16の作製〕

上記光学用樹脂レンズ7の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、前記合成例2で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1、合成例3で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体C-1、合成例4で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体D-1、合成例5で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2、合成例6で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2、合成例7で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2、合成例8で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体D-2にそれぞれ変更した以外は同様にして、光学用樹脂レンズ10～16を作製した。

## 【0204】

## 《光学用樹脂レンズの耐久性評価》

上記作製した光学用樹脂レンズ9～16の各々を、実施例1に記載の方法と同様にして耐久性の評価を行い、得られた結果を表3に示す。

## 【0205】

【表3】

光学用樹脂 レンズ番号	連続照射時の耐久性		備考
	500 時間	2000 時間	
9	○	○	本発明
10	○	○	本発明
11	○	△	本発明
12	×	×	比較例
13	○	○	本発明
14	○	○	本発明
15	○	○	本発明
16	×	×	比較例

## 【0206】

表3に記載の結果より明らかのように、比較の光学用樹脂レンズ12、16に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ9～11、13～15はそれぞれ優れた耐久性を示すことが明らかである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0207】

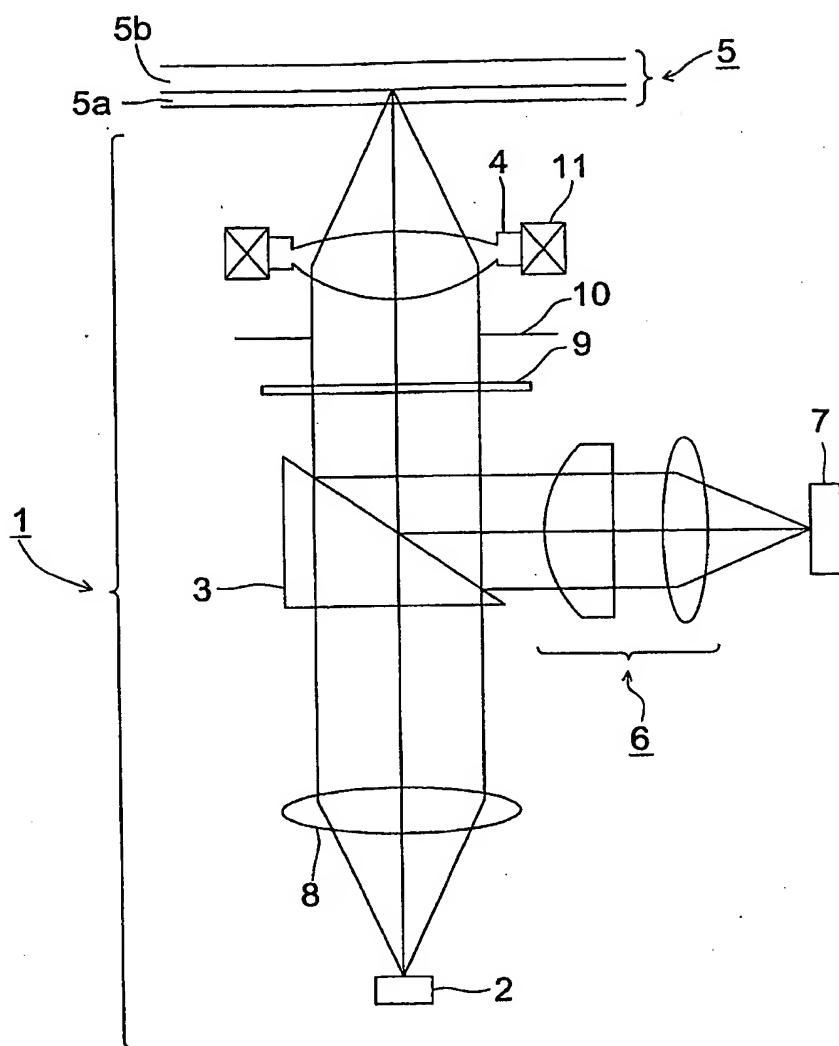
【図1】本発明の光学用樹脂レンズが対物レンズとして用いられている光ディスク用のピックアップ装置の一例を示す模式図である。

## 【符号の説明】

## 【0208】

- 1 光ピックアップ装置
- 2 レーザダイオード
- 3 ビームスプリッタ
- 4 対物光学素子（対物レンズともいう）
- 5 光ディスク
- 5 a 保護基板
- 5 b 情報記録面
- 6 センサーレンズ
- 7 センサー
- 8 コリメータ
- 9 1/4 波長板
- 10 絞り
- 11 アクチュエータ

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】要約書

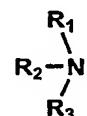
【要約】

【課題】 本発明の目的は、長時間のレーザ照射あるいはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供する。

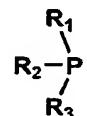
【解決手段】 A) (a) ハロゲン化チタン、またはハロゲン化チタンとハロゲン化バナジンとの混合物を還元処理して得られる低原子価共晶晶体に、(b) 下記一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも1種の化合物、または該一般式 [I] ~ [III] から選ばれる少なくとも1種の化合物と有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる化合物の全量を、一度に供給、混合、摩碎して得られる粉末状固体物質と、B) 有機アルミニウム化合物との混合物とからなる触媒を用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【化1】

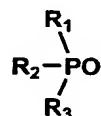
一般式 [I]



一般式 [II]



一般式 [III]



【選択図】

なし

## 認定・付力印青幸良

特許出願の番号	特願2004-057288
受付番号	50400337680
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成16年 3月 3日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成16年 3月 2日
-------	-------------

特願 2004-057288

出願人履歴情報

識別番号 [303000408]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都八王子市石川町2970番地  
氏 名 コニカミノルタオプト株式会社